

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 3 月 2 9 日
Date of Application:

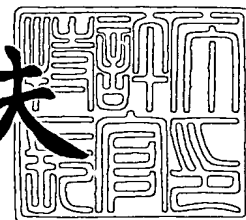
出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 0 9 3 9 4 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 0 9 3 9 4 3]

出 願 人 三 菱 化 学 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 2 4 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 A21145J

【提出日】 平成14年 3月29日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料

【請求項の数】 8

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 柴田 美奈子

【発明者】

 【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内

 【氏名】 樋渡 智章

【特許出願人】

 【識別番号】 000005968

 【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100095843

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 釜田 淳爾

 【連絡先】 0 3 - 3 5 3 8 - 5 6 8 0

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092635

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

 【識別番号】 100096219

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9805687

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 数平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも 2 つのガラス転移点又は融点を有するブロック共重合体、及び (b) アニオン性重合体を、その両者の重量比率 ((a) / (b)) として $1/10 \sim 10/1$ の割合で含有する毛髪化粧料用重合体組成物。

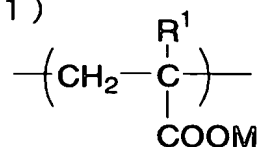
【請求項 2】 (a) ブロック共重合体が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基（四級アンモニウム塩基を含む）、ピリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシベタイン基からなる両イオン性基の群、ならびにアミノオキサイド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも 1 種の親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも 1 つ有する請求項 1 に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項 3】 (b) アニオン性重合体が、カルボキシル基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基を有する重合体である請求項 1 又は 2 に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

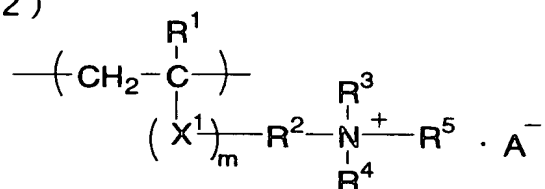
【請求項 4】 (a) ブロック共重合体が、下記一般式 (1) ～ (5) のいずれかで表される構成単位を含むブロックを少なくとも 1 つ有する請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【化1】

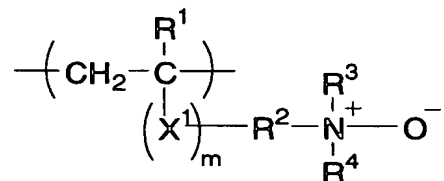
一般式 (1)



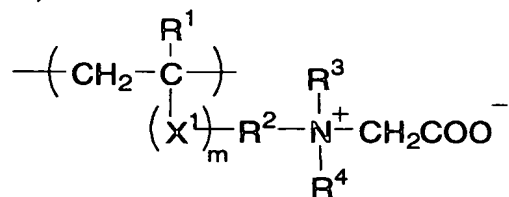
一般式 (2)



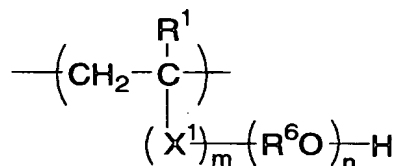
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



(式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 および R^6 はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 X^1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ を表す。 A^- はアニオンを表し、 M は水素原子、アル

カリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、nは1～50のいずれかの整数を表す。)

【請求項5】 (a) ブロック共重合体が、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項6】 (a) ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位を10～90重量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を90～10重量%含む請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物を0.1～10重量%含有する毛髪化粧料。

【請求項8】 噴霧用気体又は液体を更に含有する請求項7に記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロック共重合体とアニオン性重合体とを組み合わせる毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料に関する。本発明の組成物は、優れた整髪性を有し、良好なセット保持力及び良好な風合いの仕上がり感を与えるので、ヘアスプレー、ヘアムース、ヘアセットローション、ヘアジェル等の用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】

整髪料として、皮膜形成性高分子化合物を水、低級アルコール又はそれらの混合溶媒等に溶解した溶液が用いられている。この整髪料を頭髮に塗布、乾燥することで、頭髮を所望の形状に保持するという整髪効果が得られる。従来、このような成膜成形高分子として、アニオン性高分子化合物が広く用いられているが、整髪効果を増す為に、硬く柔軟性のない皮膜を形成する高分子が使用されていたため、髪にごわつき感を与え、整髪効果も充分ではなかった。また整髪後、髪を

櫛通しすると、形成されたフィルムが細かな碎片となるフレーキング現象を生じ、また、帯電により毛髪が広がりまとめにくい等の問題があり、満足し得るものではなかった。

【0003】

このような問題点、とりわけ柔軟性を改善するために、アニオン性高分子化合物に、油脂類または界面活性剤等の化粧品用添加物を添加する試みがなされているが、添加により整髪力が更に低下し、未だ性能的にバランスされた整髪料は得られていない。また、特開昭55-59107号公報には、アニオン性高分子化合物とカチオン性高分子化合物とを組み合わせる毛髪化粧料組成物が提案されており、一方、特開昭56-92813号公報には、アニオン性高分子化合物と両イオン性高分子化合物とを組み合わせる毛髪化粧料組成物が、提案されている。また、特開平10-87439号公報には、アニオン性高分子化合物とアミノオキサイド含有樹脂とを組み合わせる毛髪化粧料組成物が、柔軟性、整髪性に優れた整髪料として提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの組み合わせでは、セット回復力、整髪力及び仕上り等で未だ性能的に満足のいく整髪料が得られていない。

本発明は前記諸問題に鑑みなされたものであって、アニオン性高分子化合物を用いた従来の毛髪化粧料用重合体組成物の問題点を解決し、優れた整髪性とともにごム弾性による良好なセット保持力を有し、違和感のない自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物および毛髪化粧料を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アニオン性高分子化合物と特定のブロック共重合体とを組み合わせることにより、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性、良好な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物が得られるとの知見を得、この知見に基づいてさらに検討を重ねた結果、本

発明を完成するに至った。

【0006】

即ち、本発明の毛髪化粧料用重合体組成物は上記課題を解決するため、(a) 数平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも 2 つのガラス転移点 (以下「 T_g 」と略記することがある) 又は融点を有するブロック共重合体、及び (b) アニオン性重合体を、その両者の重量比率 ((a) / (b)) として $1/10 \sim 10/1$ の割合で含有することを特徴とする。

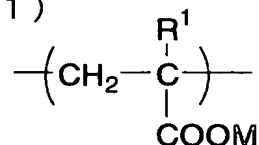
【0007】

本発明の一態様として、(a) ブロック共重合体が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基 (四級アンモニウム塩基を含む)、ピリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシペタイン基からなる両イオン性基の群、ならびにアミノキサイド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも 1 種の親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも 1 つ有する上記毛髪化粧料用重合体組成物；(b) アニオン性重合体が、カルボキシル基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基を有する重合体である上記毛髪化粧料用重合体組成物；(a) ブロック共重合体が、下記一般式 (1) ~ (5) のいずれかで表される構成単位を含むブロックを少なくとも 1 つ有する上記毛髪化粧料用重合体組成物；が提供される。

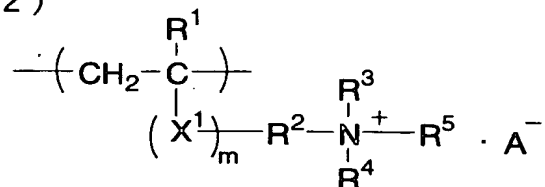
【0008】

【化 2】

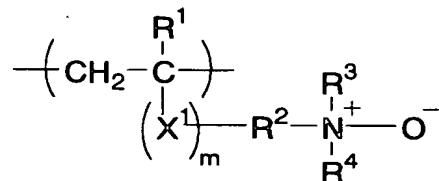
一般式 (1)



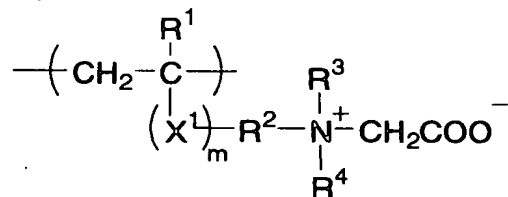
一般式 (2)



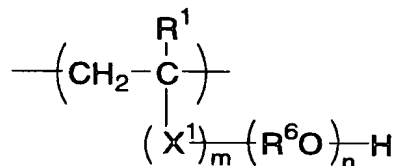
一般式 (3)



一般式 (4)



一般式 (5)



【0009】

式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 および R^6 はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 X^1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}$

ー、ーOーまたはーNHーを表す。A⁻はアニオンを表し、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、nは1～50のいずれかの整数を表す。

【0010】

また、本発明の一態様として、(a)ブロック共重合体が、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体である上記毛髪化粧料用重合体組成物；(a)ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位を10～90重量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を90～10重量%含む上記毛髪化粧料用重合体組成物；が提供される。

【0011】

また、別の観点から、本発明によって、上記毛髪化粧料用重合体組成物を0.1～10重量%含有する毛髪化粧料；噴霧用気体又は液体を更に含有する前記毛髪化粧料；が提供される。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物は、(a)ブロック共重合体及び(b)アニオン性重合体を含有する。

本発明に用いられる(a)ブロック共重合体は、数平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも2つのガラス転移点又は融点を有する。数平均分子量は $5.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^5$ であるのが好ましい。数平均分子量が 1×10^3 未満であると皮膜形成能力が低下する傾向がある。一方、数平均分子量が 1×10^6 より大きいと粘度が過度に高くなる傾向があるが、前記範囲内であると、毛髪化粧料に用いた場合に、他の成分との配合が容易である。

【0013】

前記ブロック共重合体は、2以上のガラス転移点または融点を有する。2つのガラス転移点のうち、高温側のものとしては、25℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上がさらに好ましい。2つのガラス転移点のうち、低温側のものとしては、25℃未満が好ましく、0℃以下がより好ましく、

−20℃以下がさらに好ましい。融点はいずれも室温付近あるいはそれ以上であるのが好ましい。前記ブロック共重合体は、各ブロックに由来するガラス転移点または融点を有しているのが好ましく、即ち、前記ブロック共重合体の1つのブロックを構成しているモノマーからなるホモポリマーのガラス転移点または融点と略等しいガラス転移点または融点を有しているのが好ましい。例えば、A-B型ブロック共重合体の態様では、2つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、AおよびBのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点と略等しいのが好ましい。また、A-B-C型ブロック共重合体の態様では、3つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、A、BおよびCのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点と略等しいのが好ましい。

なお、本明細書において「略等しい」とは完全に同一である場合および測定誤差の許容範囲で同一である場合以外にも、両者の差が10℃以下の範囲内である場合も含まれる。

【0014】

前記ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) については、特に制限はないが、2.5以下であるのが好ましく、2.0以下であるのがより好ましく、1.8以下であるのがさらに好ましく、1.5以下であるのが特に好ましい。 M_w/M_n が2.5を越えるとブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。後述する制御ラジカル重合法を利用することによって、 M_w/M_n が小さい、均一なブロック共重合体を得られる。

【0015】

前記ブロック共重合体が親水性基を有するブロックを少なくとも一つ有していると、洗髪により容易に除去可能な良洗髪性の化粧料となるので好ましい。また、親水性基を有するブロックがあると、種々の形態の化粧料に配合可能となるので好ましい。親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、両イオン性基および分極性基のいずれであってもよい。アニオン性基としては、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩等；カチオン性基としては、

アミノ基（四級アンモニウム基を含む）、シリジル基およびこれらの塩等；ノニオン性基としては、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基等；および両イオン性基としては、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、ホスホベタイン基等；および分極性基としてはアミノオキサイド基等；が挙げられる。これらの親水性基は、親水性基を有するモノマーを重合することによって、または共重合体を製造した後、該共重合体に加水分解処理などの後処理を施すことによって、ブロック共重合体中に導入することができる。

なお、本明細書において分極性基とは、明確なイオン性基ではなく、イオン性と共有結合性とを併せ持ちつつ、電子分布に偏りがあるような基をいう。

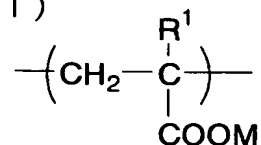
【0016】

前記ブロック共重合体は、上述した様に、親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有するのが好ましく、親水性基を有するとともに、エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有するのが更に好ましい。親水性基を有する構成単位としては、下記一般式（1）～（5）のいずれかで表される構成単位が好ましい。

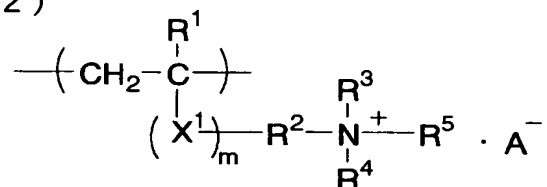
【0017】

【化3】

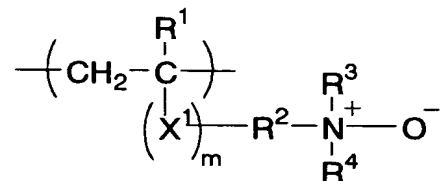
一般式(1)



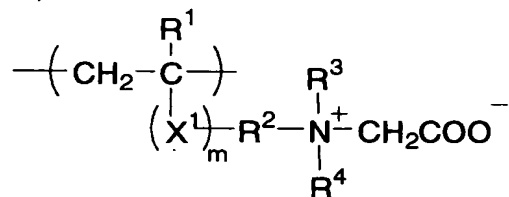
一般式(2)



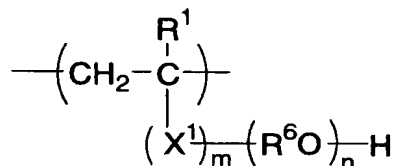
一般式(3)



一般式(4)



一般式(5)



【0018】

式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 および R^6 はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 R^3 、 R^4 および R^5 はそれぞれ炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 X^1 は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{O}-$

または -NH- を表す。 A^- はアニオンを表し、 M は水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。 m は0または1を表し、 n は1～50のいずれかの整数を表す。

【0019】

R^3 、 R^4 および R^5 がそれぞれ表す炭素原子数1～24のアルキル基には、直鎖状、分岐鎖状および環状のアルキル基のいずれも含まれる。 R^3 、 R^4 および R^5 がそれぞれ表すアリールアルキル基のアルキル基部分、およびアルキルアリール基のアルキル基部分についても同様である。

【0020】

A^- で表されるアニオンとしては、酸のアニオン性基が挙げられ、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、カルボキシレートイオン等が挙げられる。 M で表されるアルカリ金属イオンとしては、 Na^+ および K^+ が挙げられる。また、 M で表されるアンモニウムイオンにはアンモニアから誘導される NH_4^+ の他、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、 n -プロピルアミン、 n -ブチルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、ピリジン等の揮発性アミン；モノー、ジーもしくはトリエタノールアミン、モノー、ジーもしくはトリエタノールアミン、アミノエチルプロパノール、アミノエチルプロパンジオール、リジン等の非揮発性アミン；等のアミン類から誘導されるアルキルアンモニウムイオンも含まれる。

【0021】

前記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位を含むブロックは、前記一般式(1)～(5)で表される構成単位に対応する二重結合含有化合物をモノマーとして用いて重合することによって製造できる。また、前記一般式(1)～(5)で表される構成単位に対応する化合物をモノマーとして用いない場合であっても、他のモノマーを用いて重合した後、生成したブロックを加水分解等の後処理を施すことによって製造できる。例えば、前記一般式(1)で表される構成単位からなるブロックを有するブロック共重合体は、(メタ)アクリル酸エステルを共重合モノマーとして用い、該モノマーからなるブロックを有する共重合体を合成した後、該ブロックを加水分解することによって、製造することでも

きる。前記ブロック共重合体は、前記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位からなるブロックを2種以上有するブロック共重合体であってもよい。

【0022】

以下に、前記ブロック共重合体を構成可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物例(前記一般式(1)～(5)で表される単位を形成可能な化合物例も含む)を挙げるが、本発明は以下の具体例によってなんら制限されるものではない。

ノニオン性の単量体の例として、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-n-ペンチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-n-ヘプチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-3-メトキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸2-アミノエチル、 γ - (メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、 γ - (メタクリロイルオキシプロピル) ジメトキシメチルシラン、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；

【0023】

ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不飽和化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-*n*-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*tert*-ブチル、メタクリル酸-*n*-ペンチル、メタクリル酸-*n*-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-*n*-ヘプチル、メタクリル酸-*n*-オクチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸トルイル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸-2-メトキシエチル、メタクリル酸-3-メトキシブチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-アミノエチル、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 γ -（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、メタクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、メタクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、メタクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、メタクリル酸-2-パーフルオロエチル、メタクリル酸パーフルオロメチル、メタクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロ

エチルメチル、メタクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、メタクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、メタクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどのメタクリル酸エステル；

【0024】

ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N-ポリアルキレンオキシ（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリルアミドと炭素数2～4のアルキレンオキシドとから誘導されるモノマー；N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ビニルピロリドン、N-（メタ）アクリロイルモルフォリン、アクリルアミド等の親水性ノニオン性モノマー；などが挙げられる。

なお、本明細書において「（メタ）アクリル」等の表記は「アクリル又はメタクリル」等を意味する。

【0025】

アニオン性の単量体の例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸化合物；不飽和多塩基酸無水物（例えば無水コハク酸、無水フタル酸等）と、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート（例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）とのハーフエステル化合物；スチレンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基を有する化合物；アシッドホスホオキシエチル（メタ）アクリレート等のリン酸基を有する化合物；等が挙げられる。これらのアニオン性不飽和単量体は、酸のままもしくは部分中和または完全中和して使用することができ、または酸のまま共重合に供してから部分中和または完全中和することもできる。中和に使用する塩基性化合物としては例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノ、ジ、トリエタノールアミン、トリメチルアミン等のアミン化合物がある。

【0026】

カチオン性単量体の例として、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリ

レート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、p－ジメチルアミノメチルスチレン、p－ジメチルアミノエチルスチレン、p－ジエチルアミノメチルスチレン、p－ジエチルアミノエチルスチレン等を、カチオン化剤（例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N－（3－クロロ－2－ヒドロキシプロピル）－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロリド等の第3級アミン硫酸塩のエピクロルヒドリン付加物、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸等）でカチオン化したカチオン性単量体が挙げられる。

【0027】

両イオン性単量体の具体例としては、前述のカチオン性単量体前駆体の具体例に、ハロ酢酸ナトリウムもしくはカリウム等の変性化剤を作用させることによって得られる化合物が挙げられる。また、分極性単量体の具体例としては、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p－ジメチルアミノメチルスチレン、p－ジメチルアミノエチルスチレン、p－ジエチルアミノメチルスチレン、p－ジエチルアミノエチルスチレン等のアミノキシド化物；等が挙げられる。これらの単量体は単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせ用いられる。

【0028】

これらの中でも、工業的に入手しやすい点で、アクリル酸エステル、メタクリ

ル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物を用いるのが好ましい。

【0029】

前記ブロック共重合体の好ましい態様として、エチレン性不飽和カルボン酸単位からなるブロックと、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位からなるブロックとを各々少なくとも1種含むブロック共重合体が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、高T_gを有し且つ親水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸由来の単位が好ましい。一方、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位としては、低T_gで且つ疎水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル由来の単位が好ましい。ポリマーを構成するエチレン性不飽和カルボン酸ブロックとエチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックとの組成比は、前者が10～90重量%、後者が90～10重量%であるのが好ましく、より好ましくは前者が15～80重量%、後者が80～15重量%であり、さらに好ましくは前者が20～50重量%、後者が80～50重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸ブロックの割合が10重量%より少ないと、ブロック共重合体が水に対して不溶性になる傾向があり、エチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックの割合が10重量%より少ないと皮膜形成性が悪くなる傾向があり、樹脂のゴム弾性が著しく低下する。

なお、本明細書において「化合物由来の構成単位」とは、該化合物をモノマーとして重合を行った結果形成された構成単位のみならず、前述した様に、加水分解等の後処理を施した結果生成した、構造上該化合物に由来する構成単位も含まれる。

【0030】

前記ブロック共重合体は、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体のいずれの態様であってもよい。例えば、前記ブロック共重合体がハードブロックA（高T_gのブロック）とソフトブロックB（低T_gのブロック）とを有する場合、A-B型のジブロック共重合体、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体、(A-B)_n型

のマルチブロック共重合体等が挙げられる。これらの中でも、樹脂にゴム弾性を付与するにはA-B-A型のトリブロック共重合体、 $(A-B)_n$ 型のマルチブロック共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

【0031】

前記ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体または分岐状（星状）ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、必要特性に応じて使い分ければよい。

【0032】

前記ブロック共重合体は、水および／またはアルコールに分散可能もしくは溶解可能であるのが好ましい。前記ブロック共重合体の水溶性（もしくはアルコール可溶性）は、該ブロック共重合体1重量部と脱イオン水および／またはエタノール混合溶液99重量部とを60℃、2時間加熱攪拌し、冷却後1日室温に放置した後、水溶液が沈殿を形成することなく均一であり、655nmにおける透過率が70%以上であることにより確認できる。また、「分散可能」とは、水および／またはアルコール中に前記共重合体の微粒子が沈殿せずに分散し、乳濁液状もしくはラテックス状になることを意味する。

【0033】

ここで、(a)成分のブロック共重合体の製造方法については、特に制限されないが、例えば次の①～④の方法が挙げられる。中でも②制御ラジカル重合の一種であるリビングラジカル重合を利用すると、製造されるブロック共重合体の分子量および構造を容易に制御できるので好ましい。

- ① リビングアニオン又はリビングカチオン重合
- ② リビングラジカル重合
- ③ 懸濁重合
- ④ 高分子開始剤や連鎖移動剤を用いる方法

【0034】

リビングラジカル重合とは、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合をいう。リビング重合とは狭義には、末端が常に活性を持ち続ける重合のことをいうが、一般的には、末端が不活性化されたものと活性化されたもの

が平衡状態にある擬リビング重合も含まれる意味で用いられ、本明細書でも後者の意味で用いる。リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994、116、7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules、1994、27、7228)、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などが挙げられる。本発明においてはいずれの方法により前記ブロック共重合体を製造してもよいが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合を利用するのが好ましい。

【0035】

前記ブロック重合体を製造する方法としては特に限定されないが、ハロゲン化銅を触媒とし、アミン配位子を用いた単量体の逐次添加による制御ラジカル重合により製造すると、製造されるブロック重合体の分子量制御が容易になるので好ましい。

【0036】

重合により得られたブロック共重合体は、本発明の化粧料重合体組成物に、そのまま用いてもよいし、もしくは加水分解等の後処理を施した後に用いてもよい。後処理による変性率をコントロールすることにより、得られるブロック共重合体の水溶性、皮膜形成能等の諸特性を、用途に応じた所望の範囲とすることができる。後処理としては、加水分解処理、四級化処理、アミノオキシド化処理等が挙げられる。例えば、加水分解処理によって、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等からなるブロックから、親水性基であるカルボン酸基を有するアクリル酸またはメタクリル酸等由来のブロック (例えば、前記一般式 (1) で表される構成単位を有するブロック) を形成することができる。エステルの加水分解処理は、塩酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒または水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒を用いて行うことができる。加水分解率は触媒量および反応時間により制御可能である。加水分解後、生成したカルボン酸を部分的にまたは完全

に中和してから使用することもできる。中和には、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物；アンモニア水、モノ、ジ、トリエタノールアミン、トリメチルアミンなどのアミン化合物；などの塩基が用いられる。

【0037】

本発明では、(a)成分である前記ブロック共重合体とともに、(b)成分としてアニオン性基を有するアニオン性重合体を用いる。アニオン性基としては、カルボキシル基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩が好ましい。(b)成分として使用可能なアニオン性重合体の具体例としては、ガントレッツES-225、ES-425、A-425、V-225、V-425（以上、ISP社製）等のメチルビニルエーテル／無水マレイン酸アルキルハーフエステル共重合体；レジジン28-1310（ナショナルスターチ社）、ルビセットCA（BASF社製）等の酢酸ビニル／クロトン酸共重合体；レジジン28-2930（ナショナルスターチ社）等の酢酸ビニル／クロトン酸／ネオデカン酸ビニル共重合体；ルビセットCAP（BASF社製）等の酢酸ビニル／クロトン酸／プロピオン酸ビニル共重合体；アドバンテージCP（ISP社製）等の酢酸ビニル／マレイン酸モノブチル／イソボロニルアクリレート共重合体；ルビマー100P（BASF社製）、ダイヤホールド（三菱化学社製）等の（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体；ウルトラホールド＝ストロング、ウルトラホールド8（以上BASF社製）、バーサチル42（ナショナルスターチ社）、プラスサイズL53P（互応化学）等のアクリル酸／アクリルアミド誘導体共重合体；ルビフレックスVBM35（BASF社製）等のポリビニルピロリドン／（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸エステル共重合体；イーストマンAQポリマー（イーストマンケミカル社製）等のジエチレングリコール／シクロヘキサンジメタノール／イソフタル酸ジメチル／スルホン化イソフタル酸ジメチル系縮合体等を挙げることができる。

【0038】

(b)アニオン性重合体中のアニオン性基は、そのアニオン性基の一部又は全部が塩基性化合物で中和させた状態で用いることが、水溶性の点から好ましい。

このような塩基性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカル金属の水酸化物；アンモニア水等の無機塩基性化合物；エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、アミノメルカプトプロパンジオール等のアルカノールアミン類；リジン、アルギニン、ヒスチジン等の塩基性アミノ酸化合物等を使用することができる。これらの中で、特に水溶性の点から、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、水酸化カリウムを使用することが好ましい。

【0039】

(b) アニオン性重合体は、アニオン性基を5重量%以上含有しているのが好ましく、10重量%以上含有しているのがより好ましく、15重量%以上含有しているのがさらに好ましい。

【0040】

また、(b) アニオン性重合体の重量平均分子量は5,000～1,000,000であるのが好ましく、10,000～500,000であるのがより好ましく、20,000～300,000であるのがさらに好ましい。

【0041】

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物において、(a) ブロック共重合体と (b) アニオン性重合体との重量比 ((a)/(b)) は、1/10～10/1であり、好ましくは1/5～10/1である。(a)/(b) の比が1/10未満であると、柔軟性が不足し髪にごわつき感を与え、整髪効果が不十分で、櫛通しする際フレーキング現象や静電気による毛髪のまとめ難さ等の問題を生じることとなる。この比が10/1を越えると、硬さが不足するため髪の仕上がり状態に腰、張りが出にくく、仕上がり感が重い感触となり、得られる感触が低下する問題がある。本発明の毛髪化粧料用重合体組成物は、前記 (a) 成分と前記 (b) 成分を、組成物全量の0.1～10重量%含有しているのが好ましく、0.5～8重量%であるのがより好ましい。0.1重量%未満では整髪力が不十分となりやすく、10重量%を越えるとごわつき感が増し感触を悪化させる問題が起こることがある。

【0042】

なお、本発明の毛髪化粧料用重合体組成物には、前記必須成分の（a）成分および（b）の他、通常の化粧料に用いられる成分、例えば、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボガド油、ホホバ油、マカデミアンナッツ油、オリーブ油等のグリセリド；ミツロウ、ラノリン等のロウ類；流動パラフィン、固形パラフィン、イソパラフィン、スクワラン等の炭化水素類；セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、ラウリルアルコール、2-オクチルドデカノール等の直鎖及び分岐鎖高級アルコール類；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアリルエーテル等の高級アルコールの酸化エチレン及び／又は酸化プロピレン付加物類；ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル等のエステル類；オレイン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド等のアミド類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等のシリコーン誘導体；ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩等のアニオン界面活性剤；ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウリルジメチルカルボキシベタイン等の両性界面活性剤；コラーゲン加水分解物、ケラチン加水分解物、ポリアミノ酸等の蛋白誘導体、アミノ酸誘導体類；植物抽出物、生薬、ビタミン類、オキシベンゼン等の紫外線吸収剤、EDTA-Na等のキレート剤、パラベン等の防腐剤、酸化防止剤、色素、顔料、香料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合してもよい。

【0043】

本発明の毛髪化粧料は、前記（a）成分と前記（b）成分とを含有する本発明の毛髪化粧料用重合体組成物を含むことを特徴とする。本発明の毛髪化粧料にお

いて、前記組成物の含有量は、毛髪化粧品全量の 0.1～10 重量%であるのが好ましく、0.5～8 重量%であるのがより好ましい。0.1 重量%未満では整髪力が不十分となり、10 重量%を越えるとごわつき感が増し感触を悪化させる問題がある。なお、前記組成物が前述の他の成分を含有する場合は、毛髪化粧品において前記 (a) 成分と前記 (b) 成分との合計量が 0.1～10 重量%であるのが好ましく、0.5～8 重量%であるのがより好ましい。

【0044】

本発明の毛髪化粧料の用途や形態は特に限定されず、例えば、エアゾールヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、フォーム状ヘアスプレー、ヘアミスト、セットローション、ヘアジェル、ヘアクリーム、ヘアオイルとして使用することができる。本発明の毛髪化粧料は、上記 (a) 成分及び (b) を含む各成分を、水及び／又はエタノール、イソプロパノール等のアルコール類の溶媒に、常法に従い溶解、又は分散させることにより製造することができる。また、噴霧用の気体または液体として、トリクロロモノフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン等のクロロフルオロアルカン；アルカン類よりなる液化石油ガス；ジメチルエーテル；二酸化炭素ガス、窒素ガス等の圧縮ガス等、又はこれらの混合ガスを使用し、常法に従いエアゾール剤型とすることもできる。

【0045】

【実施例】

以下、製造例、実施例を挙げて、更に本発明を具体的に説明するが、本発明は、その発明の要旨を越えない限りこれらの製造例、実施例に限定されるものではない。なお、製造例及び実施例中の部及び%は、特に規定する場合を除き重量基準で表わしたものである。

【例 1】（アクリル酸 2-エチルヘキシル-アクリル酸 t-ブチル系ブロック重合体の製造）

反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅（I）を 165 mg 入れて、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気維持したまま、250 rpm で攪拌しながら、ジメチル 2,6-ジブromoヘプタンジオエート 692 mg、アクリル酸 2-エチルヘキシル 184 g、ペンタメチルジエ

チレントリアミン 398 mg およびジメチルホルムアミド 88 g の混合液を反応容器内に加えた。3 時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し、反応を停止させた。テトラヒドロフランと水との混合溶液を加え、ポリマー層と触媒層に層分離させて、臭化銅を除去後、ポリマー層を大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈させ、溶媒を濾過により除いた。アクリル酸 2-エチルヘキシルの転化率は 50% であった。得られたポリマー（以下、「ポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤」という場合がある）は、重量平均分子量 (M_w) が 33,000、数平均分子量 (M_n) が 24,000、分子量分布 (M_w/M_n) が 1.38 であった。

【0046】

別の反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅 (I) を 28.6 mg、臭化銅 (II) を 9.33 mg 入れて、80℃ に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、250 rpm で攪拌しながら、得られたポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤 48 g、アクリル酸 t-ブチル 128 g、ペンタメチルジエレントリアミン 79.7 mg およびジメチルホルムアミド 53 g の混合液を加えた。2 時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し、反応を停止させた。テトラヒドロフランと水との混合溶液を加え、ポリマー層と触媒層に層分離させて、ポリマー層をケイ酸アルミニウム（協和化学社製、「キョーワード 700 SN」）を充填したカラムに通して、臭化銅を完全に除去後、大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈させ、溶媒を濾過により除いた。得られた共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 56,000、数平均分子量 (M_n) は 39,800、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.41 であった。

M_n 値より算出した共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率は、それぞれ 60 重量% と 40 重量% であった。また、 1H -NMR により、共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率を確認した。得られたブロック共重合体は、ポリ (t-BA) / ポリ (2EHA) / ポリ (t-BA) の構成のトリブロック共重合体であった。

【0047】

例 1 で得られたアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルとのトリブロック共重合体の 21 g を、1, 4-ジオキサン 480 mL に溶解させた。6 mol/L の塩酸を 33 mL 加えた後、120℃ のオイルバスにて 6 時間加熱還流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを大量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体 P-1 を得た。

ブロック共重合体 P-1 の加水分解率を、0.1 mol/L の水酸化カリウム水溶液を用いた中和滴定により確認したところ、加水分解率は 61% であった。また、以下に示した方法で測定したガラス転移温度 (T_g) は、アクリル酸 2-エチルヘキシルブロックに由来する -50℃ と、アクリル酸 t-ブチルブロックに由来する 43℃ と、アクリル酸に由来する 107℃ であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

【0048】

[例 2] (アクリル酸 2-エチルヘキシル-アクリル酸 t-ブチル系ブロック共重合体の製造)

例 1 と同様にしてポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤を製造した。但し、用いた臭化銅 (I) の量を 173 mg、ジメチル 2, 6-ジブromoヘプタンジオエートの量を 697 mg、アクリル酸 2-エチルヘキシル 184 g、ペンタメチルジエチレントリアミンの量を 419 mg に各々代え、攪拌時間も 2 時間に代えた。アクリル酸 2-エチルヘキシルの転化率は 50% であった。得られたポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤の重量平均分子量 (M_w) は 23,300、数平均分子量 (M_n) は 16,400、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.41 であった。

【0049】

反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅 (I) 717 mg および臭化銅 (II) 58.3 mg を加え、80℃ に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、250 rpm で攪拌しながら、得られたポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤 30 g、アクリル酸 t-ブチル 151 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1 g およびジメチルホルムアミ

ド 66 g の混合液を加えた。3 時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し反応を停止させた。その後は、例 1 と同一の操作で共重合体を得た。この共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 45,000、数平均分子量 (M_n) は 25,400、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.77 であった。 M_n 値より算出した共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率は、それぞれ 47 重量%と 53 重量%であった。また、 ^1H-NMR により、共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率を確認した。得られた共重合体は、トリブロック共重合体であった。

【0050】

例 2 で得られたアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルとのトリブロック共重合体の 18 g を、1,4-ジオキサン 500 mL に溶解させた。6 mol/L の塩酸を 36 mL 加えた後、120℃ のオイルバスにて 20 時間加熱還流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを大量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体 P-2 を得た。

ブロック共重合体 P-2 の加水分解率を、0.1 mol/L の水酸化カリウム水溶液を用いた中和滴定により確認したところ、加水分解率は 50% であった。また、以下に示した方法で測定したガラス転移温度 (T_g) は、アクリル酸 2-エチルヘキシルブロックに由来する -50℃ と、アクリル酸 t-ブチルブロックに由来する 43℃ と、アクリル酸に由来する 107℃ であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

【0051】

分子量および分子量分布は、テトラヒドロフランを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用した GPC 測定を行い、ポリスチレン換算で求めた。

また、ガラス転移温度は、JIS K7121 に従い、DSC (示差走査熱量測定) を用い、20℃/分の昇温速度で測定した。以下、同様である。

【0052】

[例 3] (アミノキシド基を有するランダム共重合体の製造)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置付きの反応器

にN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート50部、メチルメタクリレート30部、イソブチルメタクリレート20部、及び無水エタノール150部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6部を添加後、窒素雰囲気下、80℃で8時間反応後、60℃に冷却した。

【0053】

次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと当モルの過酸化水素の31%水溶液を滴下ロートにて重合溶液に1時間で滴下し、更に20時間搅拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキサイド化を行い、無水エタノールを添加しポリマー濃度を30%に調整した。オキサイド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得られたポリマーを「P-3」とする。尚、得られたポリマー重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキシド基の生成を確認した。

【0054】

[実施例1～3、比較例1～6]

表1に示す組成の毛髪化粧料（ポンプスプレー）を常法により調製し、これらを毛髪に使用した際の整髪力（カール保持力）、毛髪の腰・張り、フレーキング、及びポリプロピレンフィルムに塗布した際の帯電防止法（表面抵抗）、セット力（毛束曲げ強度）、セット保持力（毛束破壊後強度）を下記の方法で試験評価した。表1から明らかなように、実施例1～3の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有しカールした毛髪の形状を高温多湿でも保持することができ、毛髪に張りのある弾力を与え、フレーキングもなく、帯電防止にも優れ、弾性によるセット保持力を有していることが判った。一方、比較例1～6の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、毛髪に張りを与えることができなかつたり、フレーキングが発生、帯電防止性が不足するなど毛髪化粧料としては性能面で満足のものではなかつた。

【0055】

<試験評価方法>

(1) 整髪力（カール保持力）

23cm、2gの癖のない毛髪に、ディスペンサーを使用し、（又はエアゾー

ルの形態で)、毛髪に一定量塗布し、直ちに直径 1. 2 c m のカーラーに巻き乾燥させる。次に、カーラーから外した毛髪を、3 0 ℃ / 9 5 % R H の恒温恒湿機に吊るし、3 時間後の毛髪の伸びを測定し下記のカールリテンションの評価式に代入しカール保持力 (%) を求める。

カールリテンション評価式

$$\text{カール保持力 (\%)} = [(23 - L) / (23 - L_0)] \times 100$$

(式中、 L_0 はカーラーから外した直後のカールした毛束の長さ (c m)、 L は 3 時間後のカールした毛束の長さ (c m) である)

- : カール保持力の値は 7 1 % 以上であった。
- △ : カール保持力の値は 4 0 ~ 7 0 % であった。
- × : カール保持力の値は 4 0 % 未満であった。

【0 0 5 6】

(2) 毛髪の腰・張り

上記整髪力 (カール保持力) と同様に操作し得られたカールした毛髪を、2 3 ℃ / 6 0 % R H の恒温恒湿の条件に放置し、カールを指で潰すときの張り、弾力性等の感触を評価する。

- : 張りがあり、良好な弾性力があつた。
- △ : 張りがあるが、弾性力がなく脆かつた。
- × : 張りがなく、感触が悪かつた。

【0 0 5 7】

(3) フレーキング

2 3 c m、2 g の癖のない毛髪に、ディスペンサーを使用し、(又はエアゾール形態で)、毛髪に一定量塗布し、エアゾールの形態で毛髪に一定量塗布し、直ちに指で均し、平板状の毛束を作成し乾燥させる。次に、2 3 ℃ / 6 0 % R H の恒温恒湿の条件に放置し、櫛通しを行い、毛髪上に存在する剥離したポリマー片の量を実体顕微鏡 (2 0 倍) で観察する。

- : ポリマー片が認められない、または僅かに認められた。
- △ : ポリマー片が認められた。
- × : ポリマー片が多量に認められた。

【0058】

(4) 帯電防止性 (表面抵抗)

表1に示す組成の毛髪化粧料の液を (噴射剤 (ジメチルエーテル: DME、液化石油ガス: LPG) を使用する場合は、充填する前の液に、噴射剤と同じ重量のエタノールを添加し溶液を調整する) 準備する。この溶液を放電処理を施したポリプロピレンフィルムに、22milバーコーターを使用し塗布し、ヘアドライヤーで乾燥後、23℃/60%RHの恒温恒湿の条件に放置し、絶縁抵抗計 (HIGH MEGOHM METER: 武田理研社製) で表面抵抗値を測定する。

- : 表面抵抗値が 1×10^{10} 未満であった。
- △ : 表面抵抗値が 1×10^{10} 以上 ~ 1×10^{12} 未満であった。
- × : 表面抵抗値が 1×10^{12} 以上であった。

【0059】

(5) セット力試験 (毛束曲げ強度)

長さ15cmの毛髪束に、0.7gの各試料を塗布し、直ちに2cm幅に整えて乾燥し、温度23℃および相対湿度60%の恒温恒湿器に1時間放置した。その後、65mm間隔の支持台上に置いて中央を一定の速度で曲げた時の最大荷重を測定し、以下の基準で評価した。

- : 最大荷重200g以上で、樹脂の違和感もなく、しなやかさは良好であった。
- △ : 最大荷重100g以上200g未満で、しなやかさはあるが樹脂の違和感が残った。
- × : 最大荷重100g以下で、樹脂の違和感があり、しなやかさは不良であった。

【0060】

(6) セット保持力試験 (毛束曲げ試験)

上記セット力試験終了後、毛束を破壊した後の最大荷重を以下の基準で評価した。

- : 最大荷重は15g以上であった。

△ : 最大荷重は10g以上15g未満であった。

× : 最大荷重は10g未満であった。

【0061】

[実施例4～7、比較例7～10]

表2に示す組成の毛髪化粧料（含水エアゾール、無水エアゾール）を常法により調製し、これらを実施例1と同様の評価を行ったところ、表2から明らかなように、実施例4～7の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有しカールした毛髪の形状を高温多湿でも保持することができ、毛髪の張りのある弾力を与え、フレーキングもなく、帯電防止にも優れ、樹脂皮膜のゴム弾性によるセット保持力を有していることが判った。一方、比較例7～10の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、毛髪に張りを与えることができなかつたり、フレーキングが発生、帯電防止性が不足する等毛髪化粧料としては性能面で満足のいくものではなかった。

【0062】

【表1】

		(%有効成分量換算)								
		実施例								
		1	2	3	1	2	3	4	5	6
組成	P-2	2.0	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—
	アニオン性樹脂1	1.0	—	—	3.0	—	—	1.0	—	—
	アニオン性樹脂2	—	1.0	—	—	3.0	—	—	1.0	—
	アニオン性樹脂3	—	—	1.0	—	—	3.0	—	—	1.0
	P-3	—	—	—	—	—	—	2.0	2.0	2.0
	純水	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
評価結果	エタノール	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果	(1)整髪力	○	○	○	△	×	×	○	○	○
	(2)毛髪の腰、張り	○	○	○	△	△	△	○	○	○
	(3)フレーキング	○	○	○	×	×	×	○	○	○
	(4)帯電防止性	○	○	○	×	×	×	○	○	○
	(5)セット力	○	○	○	○	○	○	△	△	△
	(6)セット保持力	○	○	○	×	×	×	△	×	×

【0063】

【表 2】

		(%:有効成分量換算)							
		実施例							
		4	5	6	7	7	8	9	10
組成	P-1	2.0	2.0	—	—	—	—	—	—
	P-2	1.0	—	2.0	2.0	—	—	—	—
	アニオン性樹脂1	—	1.0	—	—	3.0	—	1.0	—
	アニオン性樹脂2	—	—	1.0	—	—	3.0	—	1.0
	P-3	—	—	—	1.0	—	—	2.0	2.0
	純水	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	エタノール	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	原液	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
	LPG	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	DME	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果	(1)整髪力	○	○	○	○	×	×	○	○
	(2)毛髪の腰、張り	○	○	○	○	△	△	○	○
	(3)フレーキング	○	○	○	○	×	×	○	○
	(4)帯電防止性	○	○	○	○	×	×	○	○
	(5)セット力	○	○	○	○	○	○	△	△
	(6)セット保持力	○	○	○	○	×	×	△	×

【0064】

P-1: 製造例1で調整したブロック共重合体

P-2: 製造例2で調整したブロック共重合体

P-3: 製造例3で調整したアミノオキサイド基含有共重合体

アニオン性樹脂1: ダイヤホールドLP503 (三菱化学社製)

アニオン性樹脂2: ガンツレッツES-225 (ISP社製) の酸部分の20モル%を2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和した部分中和物

アニオン性樹脂3: レジン28-2930 (ナショナルスターチ社製) の酸部分の90モル%を2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールで中和した部分中和物

【0065】

【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、アニオン性高分子化合物を用いた従来の毛髪化粧料用重合体組成物の問題点を解決し、優れた整髪性ととともに弾性による良好なセット保持力を有し、違和感のない自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物および毛髪化粧料 (ヘアスプレー、ヘアムース、ヘアセツ

トセットローション、ヘアジェル等の各種の毛髪化粧料)を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた整髪性とともにより良好なセット保持力及び自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 数平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも 2 つのガラス転移点又は融点を有するブロック共重合体、及び (b) アニオン性重合体を、その両者の重量比率 ((a) / (b)) として $1/10 \sim 10/1$ の割合で含有してなる毛髪化粧料用重合体組成物である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 0 9 3 9 4 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名 三菱化学株式会社